



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0154905
(43) 공개일자 2023년11월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/263 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01) C07C 309/65 (2006.01)
C07C 41/30 (2006.01) C07C 43/12 (2006.01)
C07C 43/17 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 17/2632 (2013.01)
C07B 61/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7033265
- (22) 출원일자(국제) 2023년03월02일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년09월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/008822
- (87) 국제공개번호 WO 2022/186264
국제공개일자 2022년09월09일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-034906 2021년03월05일 일본(JP)

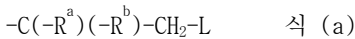
- (71) 출원인
에이지씨 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코
- (72) 발명자
엔타 도요카즈
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코
에이지씨 가부시킴가이샤 나이
우노 마코토
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코
에이지씨 가부시킴가이샤 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **함불소 화합물의 제조 방법 및 함불소 화합물**

(57) 요약

입수 용이한 화합물을 사용하여, 비교적マイル드한 반응 조건에서 함불소 화합물을 제조하는 함불소 화합물의 제조 방법 및, 당해 제조 방법에 바람직하게 사용되는 함불소 화합물 그리고 당해 제조 방법에 의해서 얻어지는 함불소 화합물의 제공을 목적으로 한다. 하기 식 (a) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 화합물과, 그리냐르 시약을, 천이 금속 화합물 존재 하에서 반응시키는 것을 포함하는, 함불소 화합물의 제조 방법이다.



단, 식 중, R^a 는, 불소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^b 는, 수소 원자, 또는 플루오로알킬기이며, L 은 술포네이트기이다.

(52) CPC특허분류

C07C 19/08 (2013.01)

C07C 309/65 (2013.01)

C07C 41/30 (2013.01)

C07C 43/12 (2013.01)

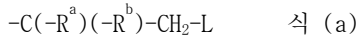
C07C 43/17 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 (a) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 화합물과,
그리나르 시약을, 천이 금속 화합물 존재 하에서 반응시키는 것을 포함하는, 함불소 화합물의 제조 방법.



단, 식 중,

R^a 는, 불소 원자, 또는 플루오로알킬기이고,

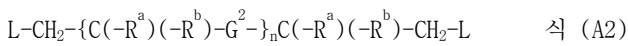
R^b 는, 수소 원자, 또는 플루오로알킬기이며,

L 은 술포네이트기이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식 (a) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 화합물이, 하기 식 (A1) 또는 식 (A2) 로 나타내는 화합물인, 함불소 화합물의 제조 방법.



단, 식 중,

R^a 는, 불소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^a 가 복수 있을 경우, 당해 R^a 는 동일해도 되고 상이해도 되고,

R^b 는, 수소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^b 가 복수 있을 경우, 당해 R^b 는 동일해도 되고 상이해도 되며,

G^1 은, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 수소 원자, 알킬기, 또는 플루오로알킬기이고,

G^2 는, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 알킬렌기, 또는 플루오로알킬렌기이고,

L 은 술포네이트기로서, 식 (A2) 에 있어서 복수 있는 L 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 되고,

n 은 0 또는 1 이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

식 (A1) 에 있어서, G^1 이 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 또는 퍼플루오로알킬기인, 함불소 화합물의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

식 (A2) 에 있어서, n 이 0 이거나, 또는,

n 이 1 이고, G^2 가 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 혹은 퍼플루오로알킬렌기인, 함불소 화합물의 제조 방법.

청구항 5

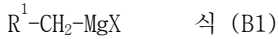
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 그리냐르 시약이, 하기 식 (B) 로 나타내는, 함불소 화합물의 제조 방법.



단, 식 중, R 은 치환기를 갖고 있어도 되고, 탄소 사슬 중에 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화수소기이며, X 는 할로젠 원자이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 그리냐르 시약이, 하기 식 (B1) 로 나타내는, 함불소 화합물의 제조 방법.



단, 식 중, R¹ 은, 수소 원자이거나, 또는 치환기를 갖고 있어도 되고, 탄소 사슬 중에 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화수소기이며, X 는 할로젠 원자이다.

청구항 7

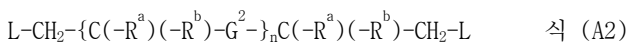
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
L 이 트리플레이트기인, 함불소 화합물의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 천이 금속 화합물이 구리를 함유하는, 함불소 화합물의 제조 방법.

청구항 9

하기 식 (A1) 또는 식 (A2) 로 나타내는 함불소 화합물.



단, 식 중,

R^a 는, 불소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^a 가 복수 있을 경우, 당해 R^a 는 동일해도 되고 상이해도 되고,

R^b 는, 수소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^b 가 복수 있을 경우, 당해 R^b 는 동일해도 되고 상이해도 되며,

G¹ 은, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 수소 원자, 알킬기, 또는 플루오로알킬기이고,

G² 는, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 알킬렌기, 또는 플루오로알킬렌기이고,

L 은 술포네이트기로서, 식 (A2) 에 있어서 복수 있는 L 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 되고,

n 은 0 또는 1 이다.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

식 (A1) 에 있어서, G¹ 이 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 또는 퍼플루오로알킬기인, 함불소

화합물.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

식 (A2) 에 있어서, n 이 0 이거나, 또는,

n 이 1 이고, G² 가 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 혹은 퍼플루오로알킬렌기인, 함불소 화합물.

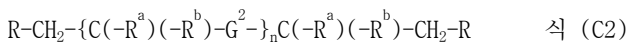
청구항 12

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

L 이 트리플레이트기인, 함불소 화합물.

청구항 13

하기 식 (C1) 또는 식 (C2) 로 나타내는 함불소 화합물.



단, 식 중,

R^a 는, 불소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^a 가 복수 있을 경우, 당해 R^a 는 동일해도 되고 상이해도 되고,

R^b 는, 수소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^b 가 복수 있을 경우, 당해 R^b 는 동일해도 되고 상이해도 되며,

G¹ 은, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 수소 원자, 알킬기, 또는 플루오로알킬기이고,

G² 는, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 알킬렌기, 또는 플루오로알킬렌기이고,

R 은, 치환기를 갖고 있어도 되고, 탄소 사슬 중에 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화수소기이고,

n 은 0 또는 1 이다.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

식 (C1) 에 있어서, G¹ 이 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 또는 퍼플루오로알킬기인, 함불소 화합물.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

식 (C2) 에 있어서, n 이 0 이거나, 또는,

n 이 1 이고, G² 가 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 혹은 퍼플루오로알킬렌기인, 함불소 화합물.

발명의 설명

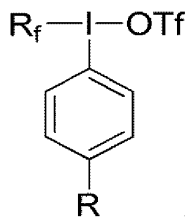
기술 분야

본 발명은 함불소 화합물의 제조 방법 및 함불소 화합물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 불소 화합물은, 농약, 의약, 기능성 재료 등 다양한 분야에서 사용되고 있고, 다양한 구조를 보다 간단한 방법으로 합성할 것이 요구되고 있다.
- [0003] 플루오로알킬기에 알킬기가 결합된 구조를 갖는 화합물의 합성 방법에 관해서, 다양한 검토가 이루어지고 있다.
- [0004] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 올레핀 화합물에 퍼플루오로알킬 브로마이드를 라디칼 반응으로 부가하는, 함불소 화합물의 제조 방법이 개시되어 있다.
- [0005] 특허문헌 2 의 실시예에는, 구전자제인 $R^f-CF_2CH_2CH_2-I$ (R^f 는 퍼플루오로알킬기) 에 그리냐르 시약을 반응시키는 방법이 개시되어 있다.
- [0006] 또, 비특허문헌 1 에는, 구전자성 퍼플루오로알킬화제로서, 하기 식으로 나타내는 화합물이 개시되어 있다.
- [0007] [화학식 1]



- [0008]
- [0009] 단, R_f 는 $n-C_mF_{2m+1}$, Tf 는 SO_2CF_3 , R 은 H 또는 F 이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2018-43940호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2018/228975호

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) Teruo Umemoto, "Electrophilic Perfluoroalkylating Agents", Chem. Rev. 1996, 96, 1757-1777

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 상기 특허문헌 1 의 수범은, 올레핀이 반응하기 때문에, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물의 합성에는 부적당하고, 또, 구전자제의 종류가 한정된다. 또 생성물이 추가로 라디칼 반응하여 텔로머리제이션할 수 있기 때문에, 다종의 부생물이 생성된다.
- [0013] 상기 특허문헌 2 의 구전자제는 입수가 용이하지 않았다.
- [0014] 또 상기 비특허문헌 1 의 구전자성 퍼플루오로알킬화제는 합성에 다단계의 공정이 필요하고, 수율이 낮아지고, 또 구전자제로서 고가의 것이었다.
- [0015] 본 발명은, 입수 용이한 화합물을 사용하여, 비교적マイル드한 반응 조건에서 함불소 화합물을 제조하는 함불소 화합물의 제조 방법 및, 당해 제조 방법에 바람직하게 사용되는 함불소 화합물 그리고 당해 제조 방법에 의해서 얻어지는 함불소 화합물의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

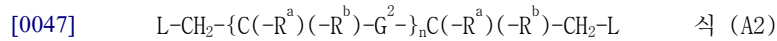
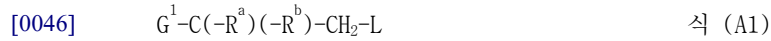
- [0016] 상기 과제를 달성하는 구성으로서, 본 발명은 하기 [1] ~ [15] 에 관한 것이다.
- [0017] [1] 하기 식 (a) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 화합물과,
- [0018] 그리냐르 시약을, 천이 금속 화합물 존재 하에서 반응시키는 것을 포함하는, 함불소 화합물의 제조 방법.
- [0019] $-C(-R^a)(-R^b)-CH_2-L$ 식 (a)
- [0020] 단, 식 중,
- [0021] R^a 는, 불소 원자, 또는 플루오로알킬기이고,
- [0022] R^b 는, 수소 원자, 또는 플루오로알킬기이며,
- [0023] L 은 술포네이트기이다.
- [0024] [2] 상기 식 (a) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 화합물이, 하기 식 (A1) 또는 식 (A2) 로 나타내는 화합물인, [1] 에 기재된 함불소 화합물의 제조 방법.
- [0025] $G^1-C(-R^a)(-R^b)-CH_2-L$ 식 (A1)
- [0026] $L-CH_2-\{C(-R^a)(-R^b)-G^2\}_n-C(-R^a)(-R^b)-CH_2-L$ 식 (A2)
- [0027] 단, 식 중,
- [0028] R^a 는, 불소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^a 가 복수 있을 경우, 당해 R^a 는 동일해도 되고 상이해도 되고,
- [0029] R^b 는, 수소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^b 가 복수 있을 경우, 당해 R^b 는 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0030] G^1 은, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 수소 원자, 알킬기, 또는 플루오로알킬기이고,
- [0031] G^2 는, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 알킬렌기, 또는 플루오로알킬렌기이고,
- [0032] L 은 술포네이트기로서, 식 (A2) 에 있어서 복수 있는 L 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 되고,
- [0033] n 은 0 또는 1 이다.
- [0034] [3] 식 (A1) 에 있어서, G^1 이 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 또는 퍼플루오로알킬기인, [2] 에 기재된 함불소 화합물의 제조 방법.
- [0035] [4] 식 (A2) 에 있어서, n 이 0 이거나, 또는,
- [0036] n 이 1 이고, G^2 가 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 혹은 퍼플루오로알킬렌기인, [2] 에 기재된 함불소 화합물의 제조 방법.
- [0037] [5] 상기 그리냐르 시약이, 하기 식 (B) 로 나타내는, [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 함불소 화합물의 제조 방법.
- [0038] $R-MgX$ 식 (B)
- [0039] 단, 식 중, R 은 치환기를 갖고 있어도 되고, 탄소 사슬 중에 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화수소기이며, X 는 할로젠 원자이다.
- [0040] [6] 상기 그리냐르 시약이, 하기 식 (B1) 로 나타내는, [5] 에 기재된 함불소 화합물의 제조 방법.
- [0041] R^1-CH_2-MgX 식 (B1)
- [0042] 단, 식 중, R^1 은, 수소 원자이거나, 또는 치환기를 갖고 있어도 되고, 탄소 사슬 중에 헤테로 원자를 갖고 있

어도 되는 탄화수소기이며, X 는 할로젠 원자이다.

[0043] [7] L 이 트리플레이트기인, [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 함불소 화합물의 제조 방법.

[0044] [8] 상기 천이 금속 화합물이 구리를 함유하는, [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 함불소 화합물의 제조 방법.

[0045] [9] 하기 식 (A1) 또는 식 (A2) 로 나타내는 함불소 화합물.



[0048] 단, 식 중,

[0049] R^a 는, 불소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^a 가 복수 있을 경우, 당해 R^a 는 동일해도 되고 상이해도 되고,

[0050] R^b 는, 수소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^b 가 복수 있을 경우, 당해 R^b 는 동일해도 되고 상이해도 되며,

[0051] G^1 은, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 수소 원자, 알킬기, 또는 플루오로알킬기이고,

[0052] G^2 는, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 알킬렌기, 또는 플루오로알킬렌기이고,

[0053] L 은 술포네이트기로서, 식 (A2) 에 있어서 복수 있는 L 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 되고,

[0054] n 은 0 또는 1 이다.

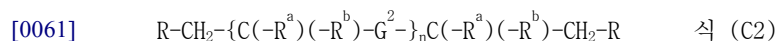
[0055] [10] 식 (A1) 에 있어서, G^1 이 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 또는 퍼플루오로알킬기인, [9] 에 기재된 함불소 화합물.

[0056] [11] 식 (A2) 에 있어서, n 이 0 이거나, 또는,

[0057] n 이 1 이고, G^2 가 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 혹은 퍼플루오로알킬렌기인, [9] 에 기재된 함불소 화합물.

[0058] [12] L 이 트리플레이트기인, [9] ~ [11] 중 어느 한 항에 기재된 함불소 화합물.

[0059] [13] 하기 식 (C1) 또는 식 (C2) 로 나타내는 함불소 화합물.



[0062] 단, 식 중,

[0063] R^a 는, 불소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^a 가 복수 있을 경우, 당해 R^a 는 동일해도 되고 상이해도 되고,

[0064] R^b 는, 수소 원자, 또는 플루오로알킬기이고, R^b 가 복수 있을 경우, 당해 R^b 는 동일해도 되고 상이해도 되며,

[0065] G^1 은, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 수소 원자, 알킬기, 또는 플루오로알킬기이고,

[0066] G^2 는, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 알킬렌기, 또는 플루오로알킬렌기이고,

[0067] R 은, 치환기를 갖고 있어도 되고, 탄소 사슬 중에 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화수소기이고,

[0068] n 은 0 또는 1 이다.

[0069] [14] 식 (C1) 에 있어서, G^1 이 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 또는 퍼플루오로알킬기인, [13] 에 기재된 함불소 화합물.

- [0070] [15] 식 (C2) 에 있어서, n 이 0 이거나, 또는,
 [0071] n 이 1 이고, G² 가 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 혹은 퍼플루오로알킬렌기인, [13] 에 기재된 함불소 화합물.

발명의 효과

- [0072] 본 발명에 의해서, 입수 용이한 화합물을 사용하여, 비교적マイル드한 반응 조건에서 함불소 화합물을 제조하는 함불소 화합물의 제조 방법 및, 당해 제조 방법에 바람직하게 사용되는 함불소 화합물 그리고 당해 제조 방법에 의해서 얻어지는 함불소 화합물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0073] 본 명세서에 있어서, 식 (a) 로 나타내는 부분 구조를 부분 구조 (a) 로 기재한다. 또, 식 (A1) 로 나타내는 화합물을 화합물 (A1) 로 기재한다. 다른 식으로 나타내는 화합물 등도 이에 준한다.

- [0074] 「(폴리)옥시플루오로알킬렌」이란, 옥시플루오로알킬렌과 폴리옥시플루오로알킬렌의 총칭이다.

- [0075] 퍼플루오로알킬기란, 알킬기의 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 기를 의미한다. 또 플루오로알킬기란, 파셜플루오로알킬기와 퍼플루오로알킬기를 합한 총칭이다. 파셜플루오로알킬기란, 수소 원자의 1 개 이상이 불소 원자로 치환되며, 또한, 수소 원자를 1 개 이상 갖는 알킬기이다.

- [0076] 즉 플루오로알킬기는 1 개 이상의 불소 원자를 갖는 알킬기이다.

- [0077] 수치 범위를 나타내는 「~」는, 그 전후에 기재된 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 것을 의미한다.

- [0078] [함불소 화합물의 제조 방법]

- [0079] 본 발명의 함불소 화합물의 제조 방법 (이하, 「본 제조 방법」이라고도 기재한다.) 은, 하기 식 (a) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 화합물 (이하, 화합물 (A) 라고도 한다) 과, 그리나르 시약을 친이 금속 화합물 존재 하에서 반응시키는 것을 포함한다.

- [0080] $-C(-R^a)(-R^b)-CH_2-L$ 식 (a)

- [0081] 단, 식 중,

- [0082] R^a 는, 불소 원자, 또는 플루오로알킬기이고,

- [0083] R^b 는, 수소 원자, 또는 플루오로알킬기이며,

- [0084] L 은, 술포네이트기이다.

- [0085] 그리나르 시약을 하기 식 (B) 로 나타내는 경우, 상기 반응은 하기 스킴 (1) 로 나타내어진다.

- [0086] $R-MgX$ 식 (B)

- [0087] 단, 식 중, R 은 치환기를 갖고 있어도 되고, 탄소 사슬 중에 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화수소기이며, X 는 할로젠 원자이다.

- [0088] 스킴 (1)

- [0089] $-C(-R^a)(-R^b)-CH_2-L + R-MgX \rightarrow -C(-R^a)(-R^b)-CH_2-R$

- [0090] 단, 스킴 (1) 중의 각 부호는 전술한 바와 같다.

- [0091] 본 제조 방법은, 그리나르 시약과 반응하는 부분 구조 (a) 의 탈리기 L 로서 술포네이트기를 사용함으로써, 비교적マイル드한 반응 조건에서 상기 스킴 (1) 의 반응을 행할 수 있다. 이하, 본 제조 방법의 각 구성에 대해서 상세하게 설명한다.

- [0092] 부분 구조 (a) 의 L 은 술포네이트기 ($-O-SO_2-R^2$) 이고, 그리나르 시약과의 반응에 의해서 탈리한다. R² 는 유기기이다. 술포네이트기의 구체예로는, 토실레이트기 (OTs), 메실레이트기 (OMs), 트리플레이트기 (OTf),

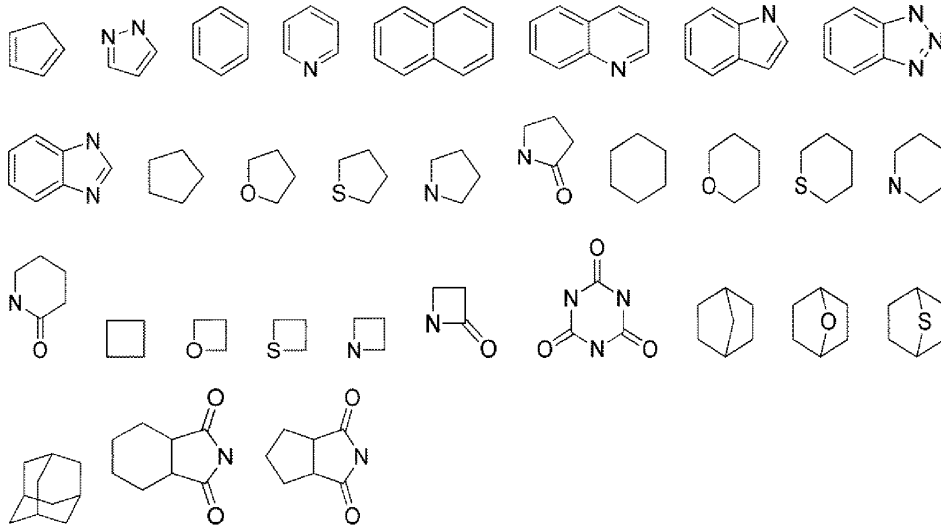
노나플레이트기 (ONf) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 스킴 (1) 의 반응 수율의 점에서, 트리플레이트기가 바람직하다.

- [0093] R^a 및 R^b 에 있어서의, 플루오로알킬기는, 직사슬 또는 분기의 알킬기를 들 수 있다. 플루오로알킬기의 탄소 수는 1 ~ 18 이 바람직하고, 화합물 (A) 의 합성 용이성 등의 점에서, 탄소수 1 ~ 12 가 보다 바람직하며, 탄소수 1 ~ 6 이 더욱 바람직하다. 플루오로알킬기의 구체예로는, CF_3- , CHF_2- , CH_2F- , CF_3CF_2- , $CF_3CF_2CF_2-$, $CF_3CF(CF_3)-$, $CF_3CF_2CF(-CF_2CF_3)-$ 등을 들 수 있다. 또한, R^a 및 R^b 의 플루오로알킬기는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0094] R^a 는, 화합물 (A) 의 합성 용이성 등의 점에서, 불소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬기가 바람직하고, 불소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기가 보다 바람직하며, 불소 원자가 더욱 바람직하다.
- [0095] 또, R^b 는, 화합물 (A) 의 합성 용이성 등의 점에서, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기가 더욱 바람직하다.
- [0096] 부분 구조 (a) 를 갖는 화합물은, 부분 구조 (a) 를 1 개 이상 갖는 화합물이다. 화합물 (A) 중의 부분 구조 (a) 의 수는, 반응 수율의 점에서, 1 ~ 6 개가 바람직하고, 1 ~ 4 개가 보다 바람직하며, 1 ~ 2 개가 보다 바람직하다.
- [0097] 화합물 (A) 의 구조는, 본 제조 방법에 의해서 얻어지는 함불소 화합물의 용도 등에 따라서 적절히 선택하면 된다.
- [0098] n_5 개의 부분 구조 (a) 를 갖는 화합물 (A) 로는, 하기 식 (An5) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.
- [0099] $G(-C(-R^a)(-R^b)-CH_2-L)_{n_5}$ 식 (An5)
- [0100] 단, 식 중
- [0101] G 는, 수소 원자 (단 $n_5=1$), 또는 n_5 개의 유기기이고,
- [0102] n_5 는, 1 이상의 정수이며,
- [0103] R^a , R^b , L 은, 전술한 바와 같고, R^a , R^b 또는 L 이 복수 있을 경우, 당해 R^a , R^b 또는 L 은, 각각, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0104] G 에 있어서의 유기기는, 1 개 이상의 탄소 원자를 포함하는 기이다. 유기기로는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 탄소 사슬 중 또는 부분 구조 (a) 와 결합하는 말단에, 헤테로 원자 또는 탄화수소기 이외의 결합을 가져도 되는 탄화수소기를 들 수 있다.
- [0105] 당해 탄화수소기로는, 직사슬 또는 분기의 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 이것들의 조합을 들 수 있다. 탄화수소기는 탄소 사슬 중에 이중 결합 또는 삼중 결합을 갖고 있어도 된다. 조합으로는, 예를 들어 알킬기와 아릴기가 직접, 헤테로 원자를 개재하여, 또는 탄화수소기 이외의 결합을 개재하여 결합한 것 등을 들 수 있다.
- [0106] 헤테로 원자로는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 규소 원자 등을 들 수 있다.
- [0107] 헤테로 원자는 고리 구조의 일부를 구성하고 있어도 된다. 또, 헤테로 원자 중, 질소 원자, 황 원자, 및 규소 원자는, 3 이상의 탄소 원자와 결합하는 분기점을 구성하고 있어도 된다.
- [0108] 탄화수소기 이외의 결합으로는, 예를 들어, 아마이드 결합, 우레아 결합, 우레탄 결합 등을 들 수 있다.
- [0109] 탄화수소기가 갖고 있어도 되는 치환기로는, 할로겐 원자, 하이드록시기, 아미노기, 니트로기, 술포기 등을 들 수 있고, 본 제조 방법에 있어서의 화합물의 안정성의 점에서, 할로겐 원자가 바람직하고, 그 중에서도 불소 원자가 보다 바람직하다.
- [0110] 유기기가, 시클로알킬기, 아릴기 등의 고리 구조를 갖는 경우, 당해 고리 구조로는, 3 ~ 8 원 고리의 지방족 고리, 6 ~ 8 원 고리의 방향족 고리, 3 ~ 8 원 고리의 헤테로 고리, 및 이들 고리 중 2 개 이상으로 이루어지

는 축합 고리 등을 들 수 있고, 하기 식에 나타내는 고리 구조가 바람직하다.

[0111] 고리 구조는, 치환기로서, 할로겐 원자, 에테르 결합을 갖고 있어도 되는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알릴기, 알콕시기, 옥소기 등을 가져도 된다.

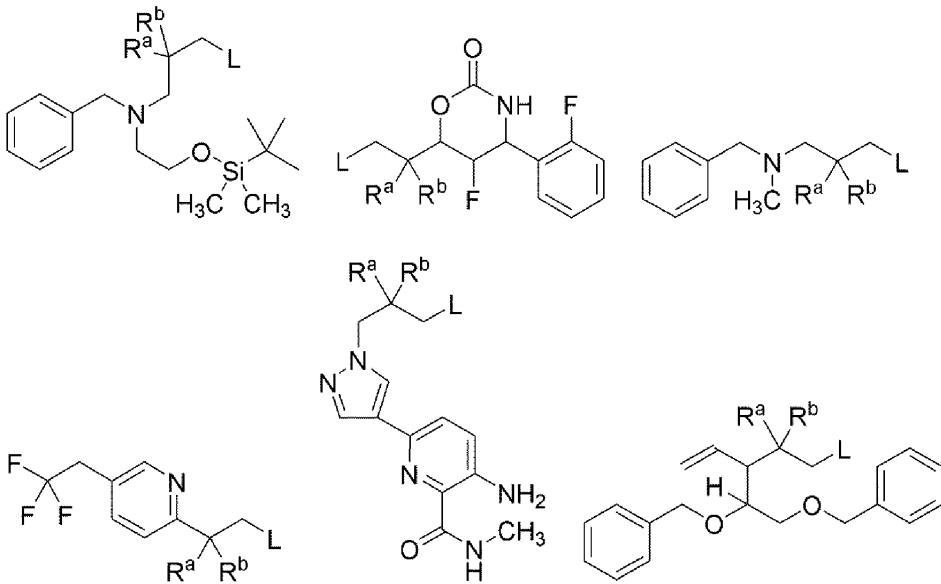
[0112] [화학식 2]



[0113]

[0114] 화합물 (A) 중, 고리 구조를 포함하는 화합물의 바람직한 구체예로는, 이하의 것 등을 들 수 있다.

[0115] [화학식 3]



[0116]

[0117] 단, R^a, R^b 및 L 은 전술한 바와 같다.

[0118] 본 제조 방법의 고수율화의 점에서, 상기 화합물 (A) 가, 하기 식 (A1) 또는 식 (A2) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0119] $G^1-C(-R^a)(-R^b)-CH_2-L$ 식 (A1)

[0120] $L-CH_2-\{C(-R^a)(-R^b)-G^2\}_n-C(-R^a)(-R^b)-CH_2-L$ 식 (A2)

[0121] 단, 식 중,

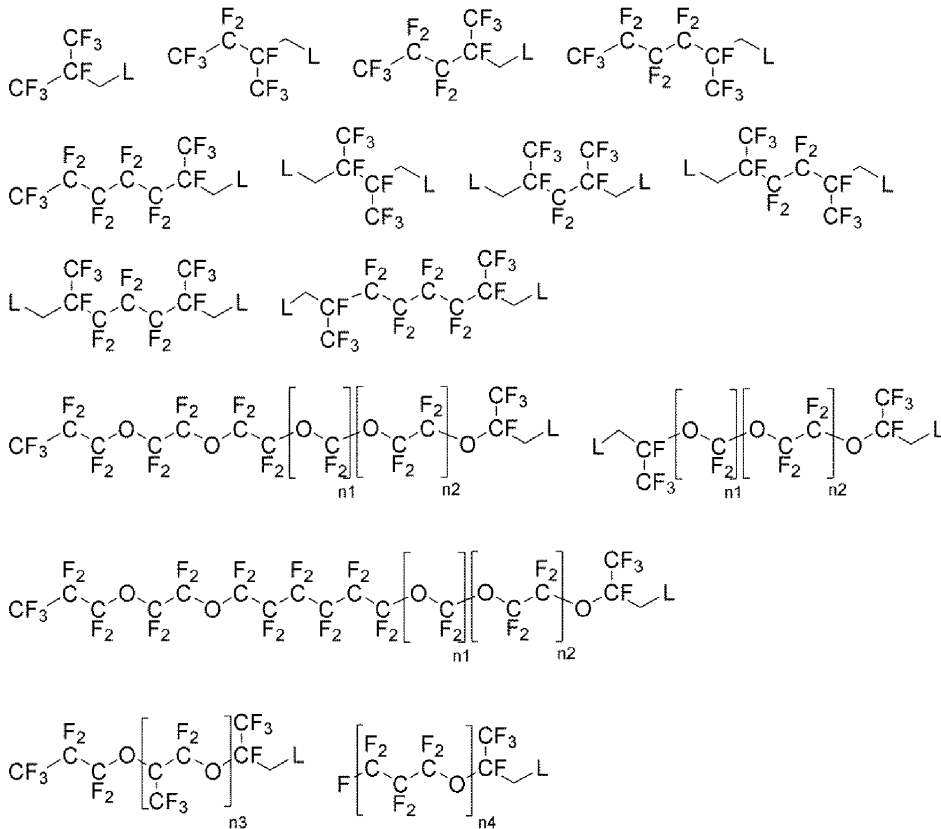
[0122] R^a, R^b, L 은, 전술한 바와 같고, R^a, R^b 또는 L 이 복수 있을 경우, 당해 R^a, R^b 또는 L 은, 각각, 서로 동일해

도 되고 상이해도 되고,

- [0123] G^1 은, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 수소 원자, 알킬기, 또는 플루오로알킬기이고,
- [0124] G^2 는, (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 알킬렌기, 또는 플루오로알킬렌기이고,
- [0125] n 은 0 또는 1 이다.
- [0126] G^1 의 알킬기 또는 플루오로알킬기의 탄소수는, 본 제조 방법의 고수율화 등의 점에서, 1 ~ 30 이 바람직하고, 1 ~ 20 이 보다 바람직하며, 1 ~ 10 이 더욱 바람직하고, 1 ~ 6 이 특히 바람직하다.
- [0127] G^1 에 있어서의 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기는, 식 (A1) 에 있어서, $C(-R^a)(-R^b)$ 에 결합하는 말단에 -O- 를 갖거나, 탄소수 2 이상의 탄소 사슬의 탄소-탄소 원자간에 -O- 를 갖거나, 또는 이들 양방을 포함하는 플루오로알킬기이다. 제조의 용이성 등의 점에서, G^1 은 하기 식 (G1-1) 로 나타내는 구조가 바람직하다.
- [0128] $R^{f0}-(R^{f1})_{m1}(R^{f2})_{m2}(R^{f3})_{m3}(R^{f4})_{m4}(R^{f5})_{m5}(R^{f6})_{m6}]-(R^{f7})_{m7}-$ 식 (G1-1)
- [0129] 단,
- [0130] R^{f0} 은, 탄소수 1 ~ 20 의 플루오로알킬기이고,
- [0131] R^{f1} 은, 탄소수 1 의 플루오로알킬렌기이고,
- [0132] R^{f2} 는, 탄소수 2 의 플루오로알킬렌기이고,
- [0133] R^{f3} 은, 탄소수 3 의 플루오로알킬렌기이고,
- [0134] R^{f4} 는, 탄소수 4 의 플루오로알킬렌기이고,
- [0135] R^{f5} 는, 탄소수 5 의 플루오로알킬렌기이고,
- [0136] R^{f6} 은, 탄소수 6 의 플루오로알킬렌기이고,
- [0137] R^{f7} 은, 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬렌기이고,
- [0138] $m1, m2, m3, m4, m5, m6$ 은, 각각 독립적으로 0 또는 1 이상의 정수를 나타내고, $m7$ 은 0 또는 1 의 정수이며, $m1+m2+m3+m4+m5+m6+m7$ 은 0 ~ 200 의 정수이다.
- [0139] 또한, 식 (G1-1) 에 있어서의 $(R^{f1}O) \sim (R^{f6}O)$ 의 결합 순서는 임의이다.
- [0140] 식 (G1-1) 의 $m1 \sim m6$ 은, 각각, $(R^{f1}O) \sim (R^{f6}O)$ 의 개수를 나타내는 것이고, 배치를 나타내는 것은 아니다. 예를 들어, $(R^{f5})_{m5}$ 는, $(R^{f5}O)$ 의 수가 $m5$ 개인 것을 나타내고, $(R^{f5}O)_{m5}$ 의 블록 배치 구조를 나타내는 것은 아니다. 동일하게, $(R^{f1}O) \sim (R^{f6}O)$ 의 기재 순서는, 각각의 단위의 결합 순서를 나타내는 것이 아니다.
- [0141] $m7$ 이 0 일 때, G^1 의 $C(-R^a)(-R^b)$ 에 결합하는 말단은 -O- 이다. $m7$ 이 1 일 때, G^1 의 $C(-R^a)(-R^b)$ 에 결합하는 말단은 탄소 원자 (R^{f7} 의 말단의 탄소 원자) 이다.
- [0142] G^1 의 구체예로는, CH_3- , CH_3CH_2- , $CH_3CH_2CH_2-$, $CH_3CH_2CH_2CH_2-$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, CF_3- , CF_3CF_2- , $CF_3CF_2CF_2-$, $CF_3CF_2CF_2CF_2-$, $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2-$, $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$, $CF_3CF_2CF_2-O-[(CF_2-O)_{m1}(CF_2CF_2-O)_{m2}]-$, $CF_3CF_2CF_2-O-CF_2CF_2-O-[(CF_2-O)_{m1}(CF_2CF_2-O)_{m2}]-$, $CF_3-O(-CF_2CF_2-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-O)_{m8}-CF_2CF_2-O-CF_2CF_2-$, $F(-CF_2CF_2CF_2-O)_{m3}-CF_2-$, $CF_3-CF(-CF_3)-CF_2-O-$, $CF_3-CF(-CF_2CF_3)-CF_2-O-$, $CF_3CF_2CF_2-O-(CF(-CF_3)-CF_2-O)_{m9}-$ 등을 들 수 있다 (단, $m8, m9$ 는 1 ~ 100 의 정수이다).

- [0143] 본 제조 방법에 있어서는, 수율 등의 점에서, 식 (A1) 에 있어서, G^1 이 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 1 개의 기, 또는 퍼플루오로알킬기인 것이 바람직하다.
- [0144] G^2 의 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기의 탄소수는, 본 제조 방법의 고수율화 등의 점에서, 1 ~ 30 이 바람직하고, 1 ~ 20 이 보다 바람직하며, 1 ~ 10 이 더욱 바람직하고, 1 ~ 6 이 특히 바람직하다.
- [0145] G^2 에 있어서의 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기는, 식 (A2) 에 있어서, $C(-R^a)(-R^b)$ 에 결합하는 2 개의 말단이 각각 독립적으로 -O- 를 갖거나, 탄소수 2 이상의 탄소 사슬의 탄소-탄소 원자간에 -O- 를 갖거나, 또는 이것들의 조합인 플루오로알킬렌기이다. 제조의 용이성 등의 점에서, G^2 는 하기 식 (G2-1) 로 나타내는 구조가 바람직하다.
- [0146] $-(O)_{m0}-[(R^{f1}O)_{m1}(R^{f2}O)_{m2}(R^{f3}O)_{m3}(R^{f4}O)_{m4}(R^{f5}O)_{m5}(R^{f6}O)_{m6}]- (R^{f7})_{m7}-$ 식 (G2-1)
- [0147] 단, $m0$ 은 0 또는 1 의 정수이고, $R^{f1}, R^{f2}, R^{f3}, R^{f4}, R^{f5}, R^{f6}, R^{f7}$, $m1, m2, m3, m4, m5, m6$, 및 $m7$ 은, 상기 G^1 에 있어서의 것과 동일하다. 또한, 식 (G2-1) 에 있어서의 $(R^{f1}O) \sim (R^{f6}O)$ 의 결합 순서는 임의이고, 상기 식 (G1-1) 에서 설명한 바와 같다.
- [0148] $m7$ 이 0 일 때, G^2 의 $C(-R^a)(-R^b)$ 에 결합하는 편측 말단은 -O- 이다. $m7$ 이 1 일 때, G^2 의 $C(-R^a)(-R^b)$ 에 결합하는 편측 말단은 탄소 원자 (R^{f7} 의 말단의 탄소 원자) 이다. 또, $m0$ 이 1 일 때, G^2 의 $C(-R^a)(-R^b)$ 에 결합하는 편측 말단은 -O- 이다. $m0$ 이 0 일 때, G^2 의 $C(-R^a)(-R^b)$ 에 결합하는 편측 말단은 탄소 원자 ($R^{f1} \sim R^{f7}$ 중 어느 것의 말단의 탄소 원자) 이다. 또한, $m0$ 과 $m7$ 은 각각 독립적으로 0 또는 1 이다.
- [0149] G^2 의 구체예로는, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$, $-O-[(CF_2-O)_{m1}(CF_2CF_2-O)_{m2}]-$, $-CF(-CF_3)-CF_2-O-$, $-CF(-CF_2CF_3)-CF_2-O-$, $-O-CF(-CF_2CF_3)-CF_2-O-CF_2-$ 등을 들 수 있다.
- [0150] 또한, 식 (A2) 에 있어서, n 이 0 인 경우, 화합물 (A) 는 $L-CH_2-C(-R^a)(-R^b)-CH_2-L$ 이다. 또, 식 (A2) 에 있어서, n 이 1 이고, G^2 가 단결합인 경우, 화합물 (A) 는 $L-CH_2-C(-R^a)(-R^b)-C(-R^a)(-R^b)-CH_2-L$ 이다.
- [0151] 본 제조 방법에 있어서는, 수율 등의 점에서, 식 (A2) 에 있어서, n 이 0 이거나, 또는, n 이 1 이고, G^2 가 (폴리)옥시플루오로알킬렌 사슬을 갖는 2 개의 기, 단결합, 혹은, 퍼플루오로알킬렌기인 것이 바람직하다.
- [0152] 화합물 (A) 의 바람직한 구체예로는, 이하의 것 등을 들 수 있다.

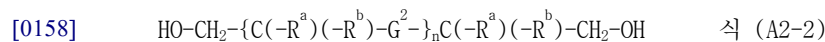
[0153] [화학식 4]



[0154]

[0155] 단, n1, n2, n3, 및 n4 는, 1 ~ 100 의 정수이다.

[0156] 화합물 (A) 는, 예를 들어, 트리에틸아민이나 피리딘 등의 유기 아민 화합물 존재 하에서, 하기 식 (A1-2) 또는 식 (A2-2) 로 나타내는 화합물에, 트리플루오로메탄술포산 무수물, 토실 클로라이드, 메실 클로라이드 등을 반응시켜, 술포네이트화하는 방법 등에 의해서 제조할 수 있다.



[0159] 단, 식 중의 R^a , R^b , G^1 , G^2 및 n 은 전술한 바와 같다.

[0160] 그리냐르 시약은, 상기 부분 구조 (a) 와 반응할 수 있는 것이면 된다. 본 제조 방법에 있어서는, 부반응 등을 억제하는 점에서 그리냐르 시약은 하기 식 (B) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.



[0162] 단, 식 중, R 은 치환기를 갖고 있어도 되고, 탄소 사슬 중에 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화수소기이며, X 는 할로겐 원자이다.

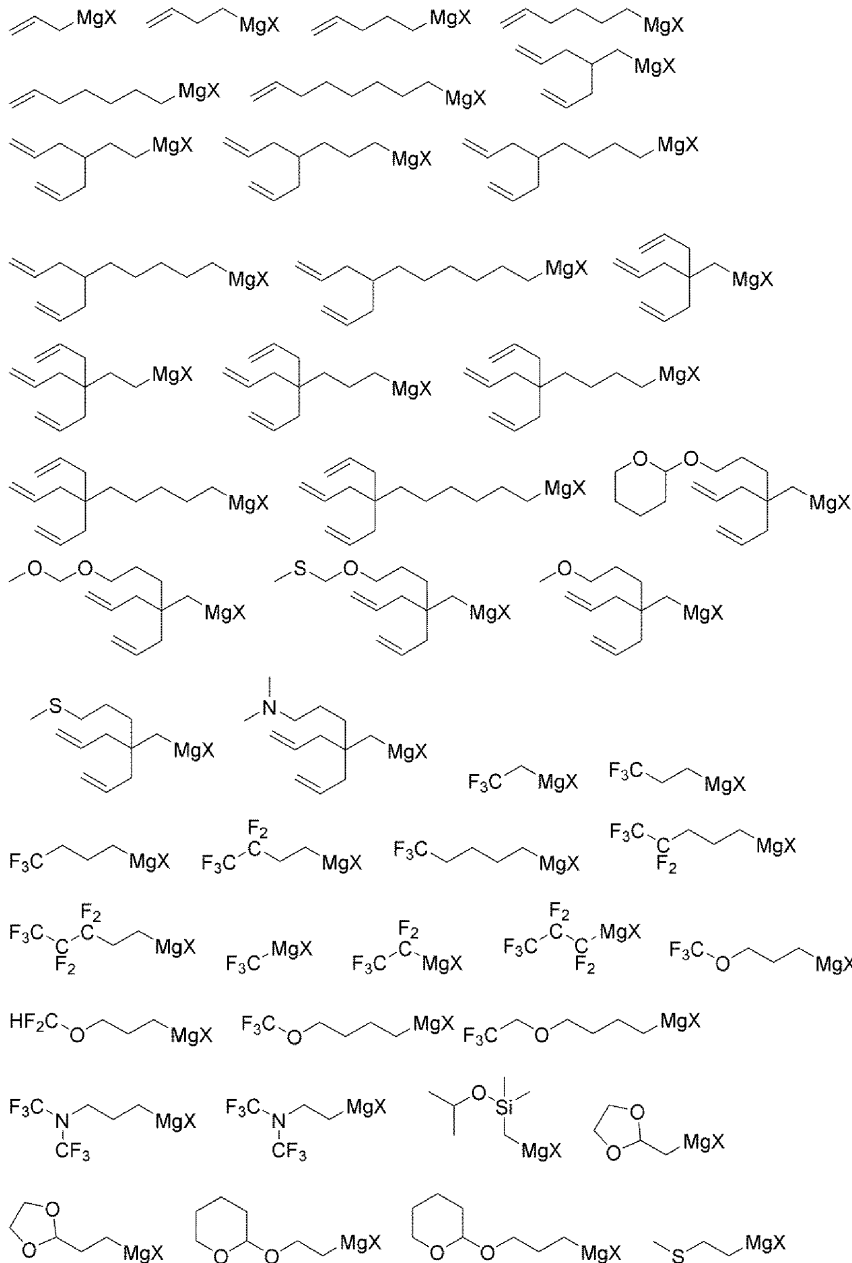
[0163] R 은 상기 화합물 (A) 에 도입하는 원하는 구조를 갖는 것 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0164] R 에 있어서의 탄화수소기는, 직사슬 알킬기, 분기를 갖는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 및 이것들의 조합으로 이루어지는 기를 기본 골격으로 하여, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되고, 치환기를 갖고 있어도 되며, 이중 결합 또는 삼중 결합을 갖고 있어도 된다.

[0165] 헤테로 원자로는, 질소 원자 (N), 산소 원자 (O), 황 원자 (S), 규소 원자 (Si) 등을 들 수 있고, 화합물의 안정성의 점에서, N, O 또는 S 가 바람직하다. 또 치환기로는, 불소 원자가 바람직하다. 본 제조 방법에 있어서의 수율을 향상시키는 등의 점에서, R 의 탄소수는 1 ~ 30 이 바람직하고, 1 ~ 20 이 보다 바람직하며 1 ~ 15 가 더욱 바람직하다.

- [0166] X 에 있어서의 할로겐 원자는, 반응성의 점에서, 염소 원자, 브롬 원자, 또는 요오드 원자가 바람직하고, 그 중에서도 염소 원자 또는 브롬 원자가 보다 바람직하다.
- [0167] 이와 같은 그리냐르 시약으로는, 예를 들어, 메틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 알릴마그네슘 클로라이드 등, 마그네슘 결합하는 탄소 원자가 제 1 급 탄소 원자인 제 1 급 알킬 그리냐르 시약 ; 이소프로필 마그네슘 클로라이드 등의 제 2 급 알킬 그리냐르 시약 ; tert-부틸마그네슘 클로라이드 등의 제 3 급 알킬 그리냐르 시약 ; 페닐마그네슘 클로라이드 등의 알릴 그리냐르 시약이나, 비닐마그네슘 클로라이드 등을 들 수 있다.
- [0168] 본 제조 방법에 있어서는, 목적물이 고수율로 얻어지는 점에서, 그리냐르 시약이 하기 식 (B1) 로 나타내는 그리냐르 시약인 것이 바람직하다.
- [0169] R^1-CH_2-MgX 식 (B1)
- [0170] 단, 식 중, R^1 은, 수소 원자이거나, 또는 치환기를 갖고 있어도 되고, 탄소 사슬 중에 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄화수소기이며, X 는 할로겐 원자이다. R^1 은, R 로부터 CH_2 를 제외한 잔기인 것이 바람직하다.
- [0171] 마그네슘 결합하는 탄소 원자가 제 1 급 탄소 원자인 점에서, 본 제조 방법을 비교적 안정적인 반응 조건에서 실시할 수 있다.
- [0172] 식 (B1) 의 바람직한 구체예로는, 이하의 것 등을 들 수 있다.

[0173] [화학식 5]



[0174]

[0175] 그리냐르 시약은, 예를 들어, 하기 식 (B2) 와 금속 마그네슘을 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 또, 원하는 구조를 갖는 시판품을 사용해도 된다.

[0176] R-X 식 (B2)

[0177] 단, R 및 X 는 전술한 바와 같다.

[0178] 스킴 (1) 의 반응에 있어서, 그리냐르 시약의 사용량은, 목적물의 수율 향상의 관점에서, 화합물 (A) 가 갖는 탈리기 L 의 총수에 대해서, 1 당량 내지 30 당량이 바람직하고, 3 당량 내지 20 당량이 보다 바람직하며, 5 당량 내지 15 당량이 더욱 바람직하다.

[0179] 천이 금속 화합물은 그리냐르 반응에 사용되는 공지된 촉매 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 천이 금속 화합물로는, 천이 금속으로서, 주기표 3족 ~ 12 족의 원소를 함유하는 화합물이 바람직하고, 그 중에서도, 8 족 ~ 11 족 원소를 함유하는 화합물이 바람직하다. 8 족 ~ 11 족 원소로는, 그 중에서도 구리, 니켈, 팔라듐, 코발트, 철에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 함유하는 것이 바람직하고, 추가로 구리를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0180] 천이 금속 화합물이 구리를 함유하는 경우, 당해 구리는 0 가, 1 가, 2 가, 3 가의 어느 화합물이어도 되지만,

촉매능의 점에서 그 중에서도 1 가 또는 2 가의 구리의 염 또는 착염이 바람직하다. 추가로, 입수의 용이성 등의 점에서, 염화구리가 보다 바람직하다. 염화구리는, CuCl, CuCl₂ 중 어느 것이나 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 염화구리는 무수물이어도 되고 수화물이어도 되지만, 촉매능의 점에서, 염화구리 무수물이 보다 바람직하다. 천이 금속 화합물의 사용량은, 화합물 (A) 가 갖는 탈리기 L 의 총수에 대해서, 예를 들어, 0.1 ~ 50 몰%, 바람직하게는 1 ~ 30 몰%, 더욱 바람직하게는 2 ~ 20 몰% 이다.

[0181] 본 제조 방법의 반응에 있어서는, 필요에 따라서 촉매가 되는 천이 금속 화합물에 배위자를 조합하여 사용해도 된다. 배위자를 사용함으로써 목적물의 수율이 향상된다. 한편, 본 제조 방법에 있어서는 배위자를 사용하지 않아도 충분한 수율이 얻어지기 때문에, 당해 배위자는 사용하지 않아도 된다.

[0182] 상기 배위자로는, 예를 들어, 1,3-부타디엔, 페닐프로핀, 테트라메틸에틸렌디아민 (TMEDA) 등을 들 수 있다. 배위자를 사용하는 경우, 사용량은 목적물의 수율 향상의 점에서, 화합물 (A) 가 갖는 탈리기 L 의 총수에 대해서, 0.01 ~ 2.0 당량 사용하는 것이 바람직하고, 0.1 ~ 1.2 당량이 보다 바람직하다.

[0183] 또 본 제조 방법의 반응은, 통상적으로 용매 중에서 행해진다. 용매는, 화합물 (A) 및 그리냐르 시약을 용해시킬 수 있는 용매 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 용매는, 1 종 단독으로 또는 2 종 이상을 조합한 혼합 용매여도 된다.

[0184] 예를 들어, 화합물 (A) 가 비교적 불소 원자 함유량 (화합물 분자의 분자량에서 차지하는 불소 원자의 비율) 이 낮은 화합물인 경우, 용매로는 반응에 불활성인 용매이면 특별히 한정되지 않는다. 반응에 불활성인 용매로는, 그 중에서도, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 에테르계 용매가 바람직하고, 테트라하이드로푸란이 보다 바람직하다.

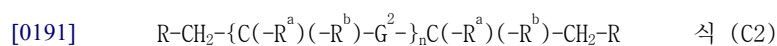
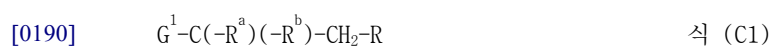
[0185] 또, 화합물 (A) 가 비교적 불소 원자 함유량이 많은 화합물인 경우에는, 상기 에테르계 용매와, 불소계 용매를 조합한 혼합 용매가 바람직하다.

[0186] 불소계 용매로는, 예를 들어, 하이드로플루오로카본류 (1H,4H-퍼플루오로부탄, 1H-퍼플루오로헥산, 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄, 1,1,2,2,3,3,4-헵타플루오로시클로펜탄, 2H,3H-퍼플루오로펜탄 등), 하이드로클로로플루오로카본류 (3,3-디클로로-1,1,1,2,2-펜타플루오로프로판, 1,3-디클로로-1,1,2,2,3-펜타플루오로프로판 (HCFC-225cb) 등), 하이드로플루오로에테르류 (CF₃CH₂OCF₂CF₂H (AE-3000)), (퍼플루오로부톡시)메탄, (퍼플루오로부톡시)에탄 등), 하이드로클로로플루오로올레핀류 ((Z)-1-클로로-2,3,3,4,4,5,5-헵타플루오로-1-펜텐 (HCFO-1437dycc(Z) 체), (E)-1-클로로-2,3,3,4,4,5,5-헵타플루오로-1-펜텐 (HCFO-1437dycc(E) 체), (Z)-1-클로로-2,3,3-트리플루오로-1-프로펜 (HCFO-1233yd(Z) 체), (E)-1-클로로-2,3,3-트리플루오로-1-프로펜 (HCFO-1233yd(E) 체) 등), 함불소 방향족 화합물류 (퍼플루오로벤젠, m-비스(트리플루오로메틸)벤젠 (SR-솔벤트), p-비스(트리플루오로메틸)벤젠 등) 등을 들 수 있다.

[0187] 본 제조 방법은, 예를 들어, 화합물 (A) 를 함유하는 용액을 준비하고, 천이 금속 화합물과, 필요에 따라서 배위자를 첨가한 후, 별도로 조제한 그리냐르 시약 용액을 첨가함으로써 실시할 수 있다.

[0188] 화합물 (A) 와 그리냐르 시약의 반응 온도는, 화합물 (A) 와 그리냐르 시약의 조합에 따라서 적절히 조정하면 된다. 예를 들어, -20 °C ~ 66 °C (테트라하이드로푸란의 비점) 로 하면 되고, -20 °C ~ 40 °C 가 바람직하다.

[0189] 본 제조 방법에 의하면, 하기 식 (C1) 또는 식 (C2) 로 나타내는 함불소 화합물이 얻어진다.



[0192] 단, 식 중, R^a, R^b, G¹, G², R 및 n 은, 전술한 바와 같고, R^a, R^b 또는 R 이 복수 있을 경우, 당해 R^a, R^b 또는 R 은, 각각, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0193] 화합물 (C1) 및 화합물 (C2) 는, 다양한 용도에 사용할 수 있다. 또, 다양한 화합물의 중간체로서 사용할 수 있다. 중간체로서 사용하는 경우, 예를 들어, 화합물 (C1) 또는 화합물 (C2) 가 비닐기를 갖는 경우, 비닐기를 하이드로실릴화해도 된다.

[0194] 화합물 (C1) 및 화합물 (C2) 는, 다른 화합물을 함유하는 조성물로서 사용해도 된다. 다른 화합물은 특별히

한정되지 않는데, 예를 들어 하기 식 (D1) 또는 식 (D2) 로 나타내는 함불소 화합물을 들 수 있다. 화합물 (C1) 및 화합물 (C2) 를 중간체로서 사용하는 경우, 다른 화합물을 함유하는 조성물로서 사용해도 되고, 최종 제품 중에 다른 화합물을 함유하게 해도 된다. 예를 들어, 화합물 (C1) 또는 화합물 (C2) 가 비닐기를 갖는 경우, 추가로 화합물 (D1) 또는 화합물 (D2) 를 함유하는 조성물을 하이드로실릴화해도 되고, 화합물 (C1) 또는 화합물 (C2) 를 하이드로실릴화한 후에 화합물 (D1) 또는 화합물 (D2) 를 함유하게 해도 된다.

[0195] $G^1-C(=CF_2)-CH_2-R$ 식 (D1)

[0196] $R-CH_2-\{C(=CF_2)-G^2\}_nC(=CF_2)-CH_2-R$ 식 (D2)

[0197] 단, 식 중, G^1 , G^2 , R 및 n 은, 전술한 바와 같고, R 이 복수 있을 경우, 당해 R 은, 각각, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0198] 실시예

[0199] 이하에 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 예 1, 예 3 ~ 10 및 예 12 ~ 13 이 실시예이고, 예 2 및 예 11 이 비교예이다.

[0200] [합성예 : 화합물 (A1-1) 의 합성]

[0201] 2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-Dodecafluoro-2-(trifluoromethyl)-1-heptanol (12 g), 디클로로메탄 (100 mL), 트리에틸아민 (6.0 mL) 을 첨가하고, 0 °C 로 냉각시켰다. 트리플루오로메탄술폰산 무수물 (5.6 mL) 를 첨가하고, 실온에서 교반하였다. 물로 세정한 후, 황산나트륨으로 건조시켰다. 여과 후, 용매를 증류 제거하고, 실리카 겔을 사용한 플래시 칼럼 크로마토그래피를 행함으로써, 하기 화합물 (A1-1) 을 7.3 g 얻었다.

[0202] 화합물 (A1-1) 의 NMR 측정 결과를 이하에 나타낸다.

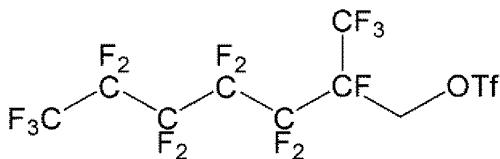
^1H-NMR (400MHz, Chloroform-d) δ 4.41 (d, J = 12.3 Hz, 2H).

$^{19}F-NMR$ (376MHz, Chloroform-d) δ -70 ~ -80 (m), -120 ~ 125 (m), -185 (m).

[0203]

[0204] [화학식 6]

화합물 (A1-1)



[0205]

[0206] OTf 는 트리플레이트 : $-O-S(=O)_2(-CF_3)$ 이다.

[0207] [예 1 : 함불소 화합물 (1) 의 제조]

[0208] 상기 화합물 (A1-1) (500 mg), $CuCl_2$ (21.8 mg), 1,3-부타디엔 THF 용액 (2.0 M, 0.45 mL) 을 첨가하고, 10 °C 로 냉각시킨 후, n-부틸마그네슘 클로라이드의 THF 용액 (0.88 M, 9.2 mL) 을 적하하여, 실온에서 교반하였다. 0 °C 로 냉각시킨 후, 1 M 염산을 첨가하고, AE-3000 으로 추출하였다. 황산나트륨을 첨가하여 건조시킨 후, 여과와 농축을 행하고, 실리카 겔을 사용한 플래시 칼럼 크로마토그래피에 의해서, 하기 함불소 화합물 (1) 을 190.6 mg 얻었다. 또한, THF 는 테트라하이드로푸란이다.

[0209] 함불소 화합물 (1) 의 NMR 측정 결과를 이하에 나타낸다.

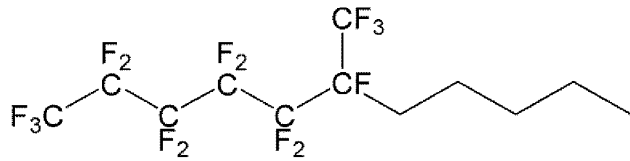
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, Chloroform-d) δ 2.5~1.8 (m, 2H), 1.6~1.1 (m, 6H), 1.0~0.8 (m, 3H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, Chloroform-d) δ -70~-80 (m), -120~125 (m), -165 (m).

[0210]

[0211] [화학식 7]

함불소 화합물 (1)



[0212]

[0213] [예 2 ~ 9 : 함불소 화합물 (1) 의 제조 방법]

[0214] 상기 예 1 에 있어서, n-부틸마그네슘 클로라이드, 1,3-부타디엔, CuCl_2 의 배합량을 하기 표 1 과 같이 변경한 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여, 함불소 화합물 (1) 을 제조하였다.

[0215] [예 10 : 함불소 화합물 (1) 의 제조 방법]

[0216] 상기 예 1 에 있어서, CuCl_2 대신에 CuCl 을 사용하고, 배합량을 하기 표 1 과 같이 변경한 것 이외에는 예 1 과 동일하게 하여, 함불소 화합물 (1) 을 제조하였다.

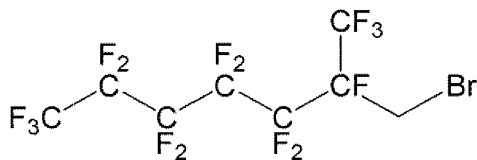
[0217] [예 11 : 함불소 화합물의 제조]

[0218] 하기 화합물 (X1) 을 사용하여, 상기 함불소 화합물 (1) 의 제조를 시도하였다.

[0219] 2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-Dodecafluoro-2-(trifluoromethyl)-1-heptanol 에 트리페닐포스핀, 사브롬화탄소를 첨가하고, 디클로로메탄 중에서 반응시켜, 하기 화합물 (X1) 을 합성했지만, 당해 화합물 (X1) 은 불안정하고 정제시에 분해되어 알코올로 되돌아갔다. 그 때문에, 함불소 화합물 (1) 의 합성에는 부적합한 것을 알 수 있었다.

[0220] [화학식 8]

화합물 (X1)



[0221]

[0222] 예 1 ~ 예 10 의 합성에 있어서의, 각 성분의 배합 비율과, 얻어진 목적물의 수율을 표 1 에 나타낸다.

[0223] 또한, 표 1 중의 e.q. (당량) 및 mol% 는, 구전자체의 트리플레이트기의 수를 기준으로 한다. 표 중의 하이픈 (-) 은 첨가하지 않은 것을 나타낸다.

[0224] 또, 수율은, 목적물을 $^{19}\text{F-NMR}$ 을 사용하여 내부 표준법 (내부 표준 : 헥사플루오로벤젠) 에 의해서 정량하고, 하기 식에 의해서 구하였다.

[0225] 수율 = 목적물/화합물 (A1-1) \times 100 [%]

표 1

예	구전자제	n-부틸마그네슘 클로라이드 (eq.)	1,3-부타디엔 (eq.)	천이 금속 화합물		수율(%)
				종류	배합량(mol%)	
2	화합물(A1-1)	1.0	-	-	-	<1
3	화합물(A1-1)	1.0	1.0	CuCl ₂	2	18
4	화합물(A1-1)	3.0	1.0	CuCl ₂	6	21
5	화합물(A1-1)	5.0	1.0	CuCl ₂	10	36
6	화합물(A1-1)	7.0	1.0	CuCl ₂	14	43
1	화합물(A1-1)	9.0	1.0	CuCl ₂	18	56
7	화합물(A1-1)	9.0	1.0	CuCl ₂	2	52
8	화합물(A1-1)	9.0	1.0	CuCl ₂	1	38
9	화합물(A1-1)	9.0	-	CuCl ₂	2	48
10	화합물(A1-1)	1.0	1.0	CuCl	2	16

[0226]

[0227]

표 1 과 같이, 상기 식 (a) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 화합물인 화합물 (A1-1) 과 그리냐르 시약을, 천이 금속 화합물 존재 하에서 반응시키는 것을 포함하는, 예 1, 예 3 ~ 10 의 제조 방법에 의하면, 목적으로 하는 함불소 화합물을 비교적マイル드한 반응 조건에서 합성할 수 있는 것이 나타내어졌다.

[0228]

하기 예 12 ~ 13 에서는, 본 제조 방법에 의해서 다양한 화합물을 합성할 수 있는 것을 나타낸다.

[0229]

[예 12 : 함불소 화합물 (2) 의 제조]

[0230]

(합성예 12-1 : 화합물 (12-1) 의 합성)

[0231]

2,2'-[(1,1,2,2-Tetrafluoro-1,2-Ethanediy1)bis(oxy)]bis[2,3,3,3-tetrafluoro-1-propanol] (3.85 g), 디클로로메탄 (100 mL), 피리딘 (2.2 mL) 을 첨가하고, 0 °C 로 냉각시켰다. 트리플루오로메탄술폰산 무수물 (7.18 g) 을 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하였다. 물로 2 번 세정한 후, 황산나트륨으로 건조시켰다. 여과 후, 용매를 증류 제거하고, 헥산을 첨가하였다. 30 분 교반 후, 여과, 감압 건조를 행함으로써, 하기 화합물 (12-1) 을 2.73 g 얻었다.

[0232]

화합물 (12-1) 의 NMR 측정 결과를 이하에 나타낸다.

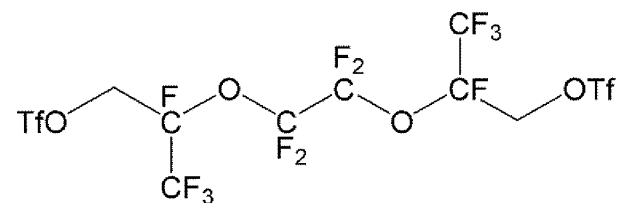
¹H-NMR (400MHz, Chloroform-d) δ 3.86 (m, 4H).

¹⁹F-NMR (376MHz, Chloroform-d) δ -72 (m), -82 (m), -92 (m), -136 (m).

[0233]

[화학식 9]

화합물 (12-1)



[0235]

(합성예 12-2 : 함불소 화합물 (2) 의 합성)

[0236]

상기 화합물 (12-1) (0.66 g), CuCl₂ (2.6 mg) 를 첨가하고, 10 °C 로 냉각시킨 후, n-부틸마그네슘 클로라이드 의 THF 용액 (0.88 M, 10.2 mL) 을 적하하여, 실온에서 1 시간 교반하였다. 0 °C 로 냉각시킨 후, 1 M 염산을 첨가하고, AE-3000 으로 추출하였다. 황산나트륨을 첨가하여 건조시킨 후, 여과와 농축을 행하고, 실리카 겔을 사용한 플래시 칼럼 크로마토그래피에 의해서, 하기 함불소 화합물 (2) 를 0.09 g 얻었다.

[0237]

[0238] 화합물 (2) 의 NMR 측정 결과를 이하에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, Chloroform-d) δ 2.5~1.8 (m, 4H), 1.6~1.1 (m, 12H), 1.0~0.8 (m, 6H).

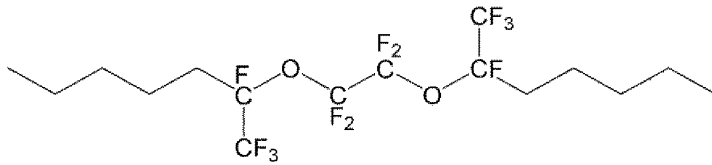
$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, Chloroform-d) δ -72 (m), -82 (m), -92 (m), -126 (m).

[0239]

[0240]

[화학식 10]

화합물 (2)



[0241]

[0242]

[예 13 : 함불소 화합물 (3) 의 제조]

[0243]

(합성예 13-1 : 화합물 (13-1))

[0244]

하기 화합물 (13-1) 에는, Sanming Hexafluoro Chemicals 사 제조 HFPO Alcohol FEOH-2500 을 사용하였다.

[0245]

$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-(CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O)}_{n6}\text{-CF(CF}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$. . . 식 (13-1)

[0246]

반복 단위수 $n6$ 의 평균치는 14 이다.

[0247]

(합성예 13-2 : 화합물 (13-2) 의 합성)

[0248]

상기 화합물 (13-1) 4.00 g, 2,6-루티딘 (0.759 g), AE-3000 (28.0 g) 을 첨가하고, 0 °C 에서 교반하였다. 무수 트리플루오로메탄술폰산 (0.987 g) 을 첨가한 후, 실온에서 교반하였다. 물로 세정한 후, 용매를 증류 제거하고, 실리카 겔을 사용한 플래시 칼럼 크로마토그래피를 행함으로써, 하기 화합물 (13-2) 를 3.73 g 얻었다.

[0249]

$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-(CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O)}_{n7}\text{-CF(CF}_3\text{)-CH}_2\text{OTf}$. . . 식 (13-2)

[0250]

반복 단위수 $n7$ 의 평균치는 14 이고, OTf 는 트리플레이트 : $-\text{O-S(=O)}_2\text{(-CF}_3\text{)}$ 이다.

[0251]

화합물 (13-2) 의 NMR 스펙트럼 ;

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, Chloroform-d) δ 4.95 (m, 2H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, Chloroform-d) δ -80~-85 (m), -131.5 (m), -136 (m).

[0252]

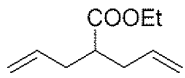
[0253]

(합성예 13-3 : 화합물 (13-3) 의 합성]

[0254]

DiethylDiallylmalonate (60.0 g), 염화리튬 (23.7 g), 물 (6.45 g), 디메틸술폰 (263 g) 를 첨가하고, 160 °C 에서 교반하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 물을 첨가하고, 아세트산에틸로 추출하였다. 헥산을 유기층에 첨가하고, 포화 식염수로 세정하고, 황산나트륨으로 건조시켰다. 여과 후, 용매를 증류 제거함으로써, 하기 화합물 (13-3) 을 39.5 g 얻었다.

[0255] [화학식 11]



식 (1 3 - 3)

[0256]

[0257] 화합물 (13-3) 의 NMR 스펙트럼 ;

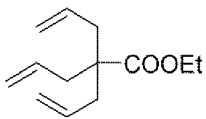
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, Chloroform-d) δ (ppm)
 : (ddt, $J=17.1, 10.1, 7.0\text{ Hz}$, 2H), 5.06~4.94 (m, 4H), 4.09 (q, $J=7.1\text{ Hz}$, 2H), 2.47 (ddd, $J=14.0, 8.0, 6.1\text{ Hz}$, 1H), 2.33 (dt, $J=14.9, 7.5\text{ Hz}$, 2H), 2.22 (dt, $J=14.1, 6.5\text{ Hz}$, 2H), 1.21 (t, $J=7.1\text{ Hz}$, 3H).

[0258]

[0259] (합성예 13-4 : 화합물 (13-4) 의 합성)

[0260] THF (260 mL), 디이소프로필아민 (29.8 g) 을 첨가한 후, 용액을 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 냉각시켰다. n-부틸리튬 헥산 용액 (2.76 M, 96.6 mL) 을 첨가하고, $0\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온하였다. 교반한 후, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 냉각시키고, 리튬디이소프로필아미드 (LDA) 의 THF 용액을 조제하였다. 상기 화합물 (13-3) (39.5 g) 을 THF 용액에 첨가하고, 교반한 후, 브롬화알릴 (24.1 mL) 을 첨가하였다. $0\text{ }^\circ\text{C}$ 로 승온하고, 1 M 염산 (100 mL) 을 첨가하고, THF 를 감압 증류 제거하였다. 디클로로메탄으로 추출한 후, 황산나트륨을 첨가하였다. 여과 후, 용매를 증류 제거하고, 실리카 겔을 사용한 플래시 칼럼 크로마토그래피를 행함으로써, 화합물 (13-4) 를 45.0 g 얻었다.

[0261] [화학식 12]



식 (1 3 - 4)

[0262]

[0263] 화합물 (13-4) 의 NMR 스펙트럼 ;

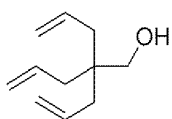
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, Chloroform-d) δ (ppm)
 : 5.74~5.62 (m, 3H), 5.04 (dd, $J=13.6, 1.9\text{ Hz}$, 6H), 4.10 (q, $J=7.1\text{ Hz}$, 2H), 2.29 (d, $J=7.4\text{ Hz}$, 6H), 1.22 (t, $J=7.1\text{ Hz}$, 3H).

[0264]

[0265] (합성예 13-5 : 화합물 (13-5) 의 합성)

[0266] 상기 화합물 (13-4) (45.0 g) 를 THF (620 mL) 에 용해시키고, $0\text{ }^\circ\text{C}$ 로 냉각시켰다. 수소화리튬알루미늄의 THF 용액 (104 mL) 을 첨가하고, 교반하였다. 물, 15 % 수산화나트륨 수용액을 첨가하고, 실온에서 교반한 후, 디클로로메탄으로 회석하였다. 여과 후, 용매를 증류 제거하고, 실리카 겔을 사용한 플래시 칼럼 크로마토그래피를 행함으로써, 하기 화합물 (13-5) 를 31.3 g 얻었다.

[0267] [화학식 13]



식 (1 3 - 5)

[0268]

[0269] 화합물 (13-5) 의 NMR 스펙트럼 ;

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, Chloroform-d) δ (ppm)
 : 5.90~5.76 (m, 3H), 5.10~5.02 (m, 6H), 3.38 (s, 2H), 2.03 (dt, J=7.5, 1.2 Hz, 6H), 1.45 (s, 1H).

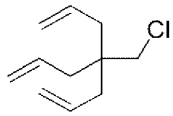
[0270]

[0271] (합성예 13-6 : 화합물 (13-6) 의 합성)

[0272] 아세트니트릴 (380 mL), 상기 화합물 (13-5) (31.3 g), 트리페닐포스핀 (64.3 g), 사염화탄소 (33.9 g) 를 첨가하고, 90 °C 에서 교반하였다. 농축 후, 아세트산에틸/헥산을 첨가하여 교반하였다. 여과, 농축 후, 증류에 의해서, 하기 화합물 (13-6) 을 28.2 g 얻었다.

[0273]

[화학식 14]



식 (1 3 - 6)

[0274]

[0275] 화합물 (13-6) 의 NMR 스펙트럼 ;

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, Chloroform-d) δ (ppm)
 : 5.83~5.67 (m, 3H), 5.16~5.01 (m, 6H), 3.32 (s, 2H), 2.05 (dt, J=7.5, 1.1 Hz, 6H).

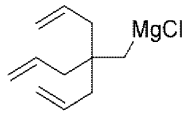
[0276]

[0277] (합성예 13-7 : 화합물 (13-7) 의 합성)

[0278] 마그네슘 (2.36 g) 에 THF (35 mL), 요오드 (0.180 g) 를 첨가하고, 실온에서 교반하였다. 상기 화합물 (13-6) (14.0 g) 의 THF (35 mL) 용액을 첨가하고, 2 시간 가열 환류함으로써, 하기 화합물 (13-7) 의 용액 (1.0 M) 을 조제하였다.

[0279]

[화학식 15]



식 (1 3 - 7)

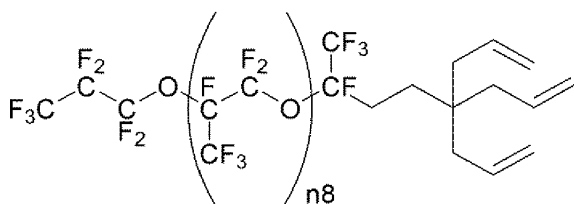
[0280]

[0281] (합성예 13-8 : 함불소 화합물 (3) 의 합성)

[0282] CuCl_2 (16.0 mg), 1-페닐-1-프로핀 (0.052 g), 1,3-비스트리플루오로메틸벤젠 (24 mL), 상기 화합물 (13-1) (2.3 g) 을 첨가한 후, 상기 화합물 (13-7) (5.0 mL, 1.0 M) 을 첨가하였다. 실온에서 교반한 후, 1 M 염산으로 세정하고, 황산나트륨으로 건조시켰다. 여과 후, 용매를 증류 제거하고, AC-6000 을 첨가하였다. MeOH 로 세정한 후, 실리카 겔을 사용한 플래시 칼럼 크로마토그래피를 행함으로써, 하기 함불소 화합물 (3) 을 0.227 g 얻었다. 또한, AC-6000 은 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_5$ 이다.

[0283]

[화학식 16]



식 (3)

[0284]

[0285] 반복 단위수 n8 의 평균치는 10 이다.

[0286] 화합물 (3) 의 NMR 스펙트럼 ;

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, Chloroform-d) δ 1.5 (m), 1.8~2.4 (m), 5.0 (m, 6H), 5.8 (m, 3H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, Chloroform-d) δ -80~-85 (m), -94 (m), -105.5 (m), -131.5 (m), -136 (m).

[0287]

산업상 이용가능성

[0289] 본 발명에 의하면, 농약, 의약, 기능성 재료 등 다양한 분야에서 사용되는 함불소 화합물을, 입수 용이한 화합물을 사용하여, 비교적 마일드한 반응 조건에서 합성할 수 있다. 또, 예를 들어 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 그리나르 시약을 사용함으로써, 화합물 (A) 에 용이하게 이중 결합을 부가할 수 있고, 다양한 화합물을 합성하기 위한 원료로서도 유용한 화합물을 얻을 수 있다.

[0290] 이 출원은, 2021년 3월 5일에 출원된 일본 특허출원 2021-034906 을 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시된 모든 것을 여기에 받아들인다.